

令和 4 年 4 月 27 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02086

研究課題名(和文) データ同化を用いた単一分子計測法の高度化と階層性微細孔内での吸着・拡散挙動の解明

研究課題名(英文) Improvement of single-molecule tracking method using data assimilation and study of molecule adsorption and diffusion motions inside hierarchical porous material

研究代表者

松田 佑 (Matsuda, Yu)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：20402513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質物質は、触媒をはじめとして吸着材料、イオン交換膜など広範な機器において中心的な役割を果たしている。例えば触媒作用においては、触媒表面に目的分子が拡散し吸着することで反応が進むことから、固体触媒での目的分子の移動現象を正確にモデル化することが強く求められる。そこで本研究では、単一分子計測法(Single Molecule Tracking; SMT)により、階層性を有した微細孔内での分子の吸着・拡散現象を詳細に調査した。その結果、細孔内における分子の拘束運動や吸着現象の直接計測が実現できた。また、SMTデータ解析法についてもデータ同化を用いた手法の開発に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多くの産業機器において利用されている多孔質材料内での分子・粒子挙動について、個々の分子・粒子に着目した運動解析をSMT法により実施した。その結果、多孔質材料内の分子・粒子の拡散係数は液体バルク中を自由拡散している際の拡散係数よりも低下していることが分かった。また各粒子の軌跡データから、時間ステップと変位間のモーメントに基づき運動モードの解析を行ったところ、ナノ粒子の運動は微細孔内での拘束や壁面吸着の影響を受けていることが明らかとなった。SMT法を用い、個々の分子・粒子運動を直接観測することで、個々の分子の運動モードやその比率を詳細に調査することができ、機器開発の基盤構築に有用な知見となる。

研究成果の概要(英文)：Porous materials play an important role in a wide range of devices such as catalysts, adsorbents, and ion exchange membranes. For example, in catalysis, chemical reaction proceeds by diffusion and adsorption of target molecules on the catalyst surface. Then, it is important to accurately model the migration of target molecules on/inside a solid catalyst. In this study, the adsorption and diffusion phenomena of molecules in a porous material were investigated by Single Molecule Tracking (SMT). As a result, direct measurement of constrained motion and adsorption phenomena of molecules in the pore was realized. We also studied on the development of SMT data analysis methods based on data assimilation.

研究分野：マイクロ熱流体工学

キーワード：単一分子計測 多孔質材料 物質輸送

## 1. 研究開始当初の背景

反応液や反応ガスと接触して働く不均一触媒(固体触媒)は、重質油をガソリン基材へ転化させる FCC (Fluid Catalytic Cracking) などに代表される石油化学をはじめとして、非常に多様で広範な化学プラントにおいて利用されており、また近年注目の高い排ガス浄化装置や燃料電池においても不可欠な材料である。固体触媒は、これらの化学プロセスにおける化学反応速度を決定しており、製造プラントの効率や製品の性能に直結する。そのため、触媒を形成する材料の組成比の検討から、ナノ～マイクロメートル領域での構造を制御した高次構造化まで幅広い研究が世界中で活発に行われている。実際に工業的に利用されている触媒では、触媒作用を示す金属粒子がそのまま用いられるわけではなく、触媒材料と反応液/反応ガスの界面を大きくするため、アルミナやシリカなどの微細孔をもち大きな比表面積を有する酸化物微粒子(担体)に触媒材料を付着(担持)させて利用している。これらの固体触媒を用いた機器の設計にあたっては、固体触媒での反応量・反応速度を予測し、担体粒子の数を必要最小限に抑えることで、触媒充填層内での圧力損失とコストを最小限に抑えることが重要である。一般に触媒作用においては、触媒表面に目的分子が拡散し吸着することで反応が進むことから、固体触媒での目的分子の移動現象を正確にモデル化することが強く求められている。

## 2. 研究の目的

マクロ・メソ・マイクロ孔といった空間階層性を有した多孔質物質は、触媒をはじめとして吸着材料、イオン交換、太陽光発電、ガス検知など非常に広範な機器において中心的な役割を果たしている。一般に触媒作用においては、触媒表面に目的分子が拡散し吸着することで反応が進むことから、固体触媒での目的分子の移動現象を正確にモデル化することが強く求められる。そこで本研究では、単一分子/粒子計測法 (Single Molecule/Particle Tracking; SMT/SPT) により、階層性を有した多孔質細孔内での個々の分子・粒子運動を直接計測し、その軌跡を解析することで分子・粒子運動の詳細を理解することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) データ同化を用いた粒子運動のパラメータ推定法の開発

SMT 粒子の運動は、ランジュバン方程式に従うとして数値シミュレーションを行い、この結果と実験データを逐次対応させることで粒子の拡散運動のパラメータとして拡散係数を推定する手法の開発に取り組んだ。

### (2) SMT/SPT 計測システムの構築

多孔質体内での物質拡散の計測に適した SMT 計測システムを開発した。具体的には、計測に適した光学系および機器の選定と設置・調整を行うとともに、計測に適した色素分子の選定を行った。また計測対象とする多孔質材料の選定を行った。多孔質材料は水銀圧入法によって孔径分布を明らかとし、マクロ・メソ孔の階層構造を有した多孔質を選定した。

### (3) SMT/SPT を用いた多孔質材料内での拡散挙動解析

(1)、(2)の準備の後、実際に多孔質体内での分子・粒子の拡散挙動の調査を行った。また得られたデータの解析を実施した。

## 4. 研究成果

### (1) データ同化を用いた粒子運動のパラメータ推定法の開発

SMT 計測データから得られる粒子軌跡データに対して、カルマンフィルタを用いて拡散係数を同定する手法に関しても構築した。手法構築にあたっては、推定するパラメータが既知である粒子軌跡を数値シミュレーションによって生成し、これらのデータに対して開発したアルゴリズムが正しく適用できるか評価を行い、手法の利点、欠点ならびに拡散係数の予測精度、適用できる条件や検出限界に関して明らかとした。次に、実際の計測データにはノイズを含むため、ノイズを含むデータにおいてその性能評価を行った。加えて、拡散係数の推定のみならず、分子に働いている外力の大きさを推定する手法を組み込んだ。この結果、今回開発した手法では、粒子軌跡の時間ステップ数が 100 程度の場合で、推定される拡散係数のずれは 50%程度であり、ステップ数が 1000 の場合で 10%と十分な確度で拡散係数を算出するには粒子軌跡が十分に長い必要があることが明らかとなった。

## (2) SMT/SPT 計測システムの構築

多孔質体内での物質拡散の計測に適した蛍光分子・粒子の選定を行った。以下の結果では主に粒子(量子ドット)による結果を示す。量子ドットは光退色しにくく長時間の計測に適している。また多孔質材料は孔径 50 nm, 2  $\mu\text{m}$  の 2 種類の孔径を有するシリカ材料を選定した。これは今回用いる粒子と同程度のサイズのメソ孔を有する材料である。

## (3) SMT/SPT を用いた多孔質材料内での拡散挙動解析

多孔質材料内での粒子拡散挙動を SPT により直接計測した例を図 1 に示す。図では拡散係数の大きさによって軌跡を色分けしている。また黒色は多孔質の壁を表しており、白色部が孔に対応する。図から孔内で 3 桁も異なる拡散係数で粒子が運動している様子が確認できる。特に、小さな孔内では粒子は壁面の影響を強く受け拡散係数が小さい様子、その反対に孔径の大きな箇所では粒子は拘束を受けずに大きな拡散係数で運動している様子が図 1 から確認できる。図 2 にはそれぞれの軌跡を例示した。また全粒子の拡散係数の平均値は、溶液中での自由拡散係数に比べて小さく、多孔質の影響を強く受けていることが分かった(図 3)。

粒子軌跡に対して、1 タイムステップでの移動距離のヒストグラムを作成したところ、図 4 の結果が得られた。自由拡散している粒子ではこの分布はガウス分布になるが、図のようにガウス分布から外れていることが分かる。これは先述のように、小さな孔径によって分子運動が拘束を受けるためにガウス分布から外れたと考えられる。そこで、実際のどの程度の粒子が自由拡散から外れているかを評価するために各軌跡の **moment scaling spectrum(MSS)**の傾きを調査し、結果を図 5 に示した。MSS の傾きが 0.5 のとき軌跡は自由拡散しており、これよりも小さな値のときは拘束を受けた拡散運動となっていることが理論的に示されている。結果から、拘束を受けた粒子が非常に多いことが分かる。以上のように多孔質体内での粒子運動のついて詳細な調査を実施することができた。

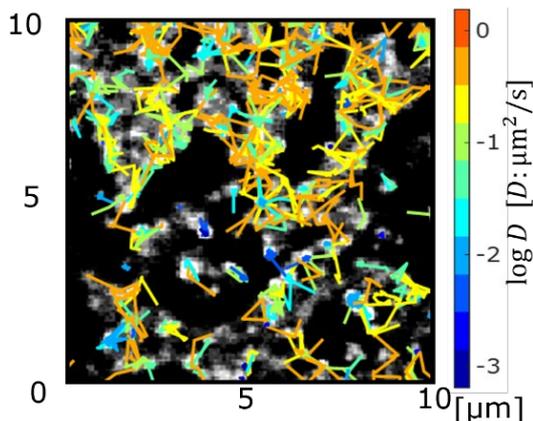


図 1 多孔質体内での SPT 計測例  
分子軌跡を拡散係数でカラー表示。白色部が孔に相当。

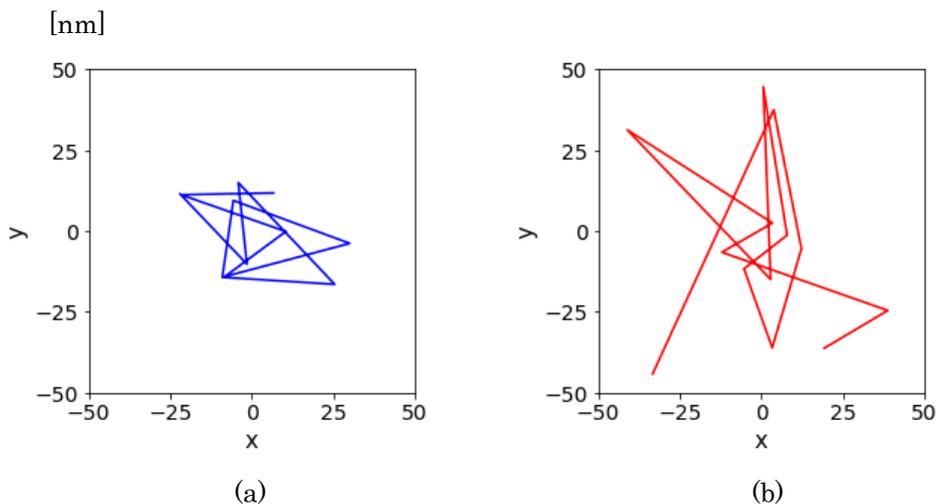


図 2 粒子軌跡の拡大図。(a) 拘束を受けた拡散運動、  
(b) 拘束のない自由拡散の様子。

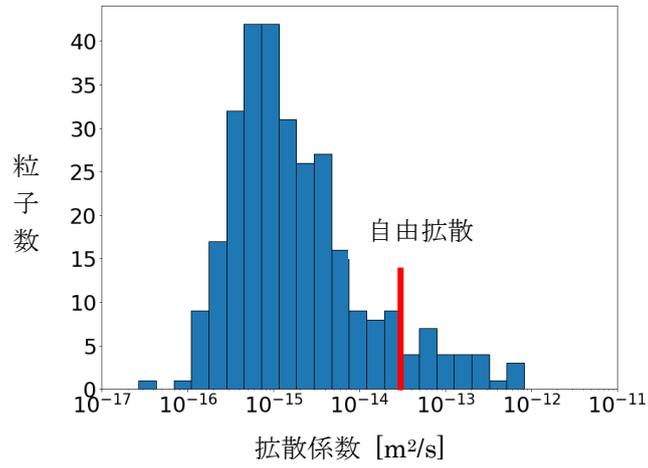


図3 拡散係数のヒストグラム

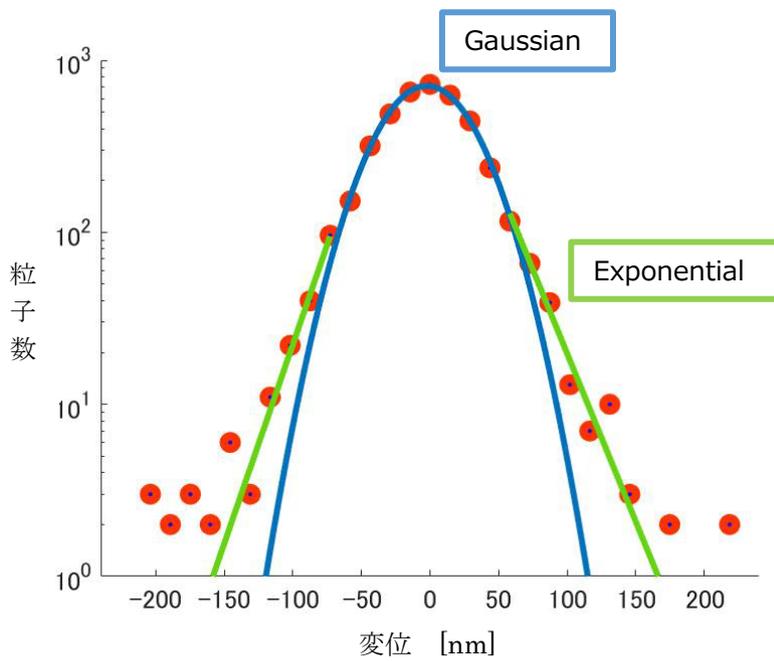


図4 1タイムステップ間の変位のヒストグラム

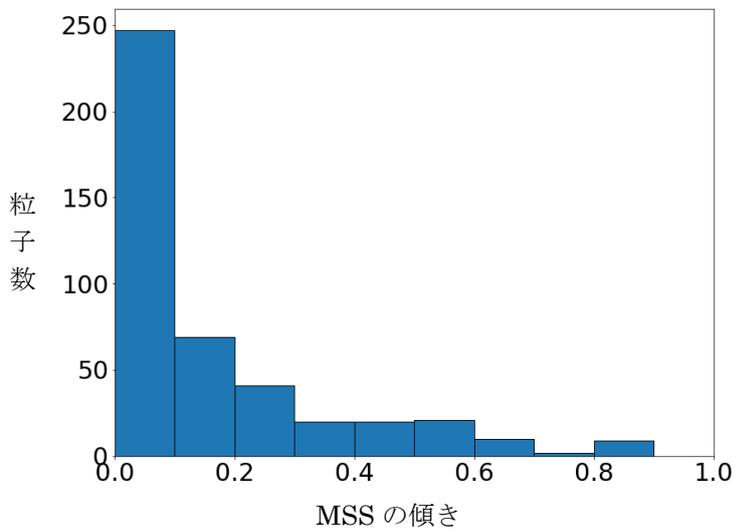


図5 MSSの傾きのヒストグラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ryo Iwao, Hiroki Yamaguchi, Tomohide Niimi, Yu Matsuda	4. 巻 56
2. 論文標題 Single-molecule tracking measurement of PDMS layer during curing process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physica A: Statistical Mechanics and its Applications	6. 最初と最後の頁 125576
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physa.2020.125576	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 松田佑	4. 巻 38
2. 論文標題 機械学習を利用した単一分子計測データの解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本流体力学会誌ながれ	6. 最初と最後の頁 343-347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yusaku Abe, Yu Matsuda
2. 発表標題 Microscopic visualization study of molecular diffusion using single-particle tracking
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Flow Visualization (ISFV-19) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 細孔内におけるナノ粒子挙動の可視化計測
3. 学会等名 第49回可視化情報シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一粒子計測法を用いた微小スケールでの粒子運動の研究
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一分子計測による微小スケールでの分子挙動の解析
3. 学会等名 第48回 可視化情報シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一分子計測法を用いた細孔内での分子挙動の可視化計測
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一分子計測法による微小スケールでの粒子挙動の研究
3. 学会等名 分子イメージングフォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一分子軌跡データからのデータ抽出手法の提案
3. 学会等名 分子イメージングフォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一分子計測法におけるデータ抽出手法の研究
3. 学会等名 可視化情報シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安倍悠朔, 松田佑
2. 発表標題 単一分子計測法におけるデータ抽出手法の提案
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室webページ <a href="https://www.matsuda.mmech.waseda.ac.jp/">https://www.matsuda.mmech.waseda.ac.jp/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	中垣 隆雄  (Nakagaki Takao)  (30454127)	早稲田大学・理工学術院・教授    (32689)	
研究 分 担 者	江上 泰広  (Egami Yasuhiro)  (80292283)	愛知工業大学・工学部・教授    (33903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関